

〔薬学雑誌, 103, 994 (1983)〕

台湾産菊花木の新フラボンの合成

飯沼宗和, 田中稔幸, 松浦 信

Synthesis of New Flavones of *Bauhinia championii* in Formosa

MUNEKAZU IINUMA, TOSHIYUKI TANAKA, SHIN MATSUURA

菊花木 (*Bauhinia championii*, Leguminosae) から陳らはその根より 6 種のフラボンを単離した。そのうち新規な 3 種フラボンについて機器スペクトルから 5, 6, 7, 3', 4', 5'-hexamethoxyflavone (I), 3', 4'-methylenedioxy-5, 6, 7, 5'-tetramethoxyflavone (II) および 3', 4'-methylenedioxy-5, 7, 5'-trimethoxyflavone (III) と推定した。これらの構造を確認する目的で以下の方法で II, III および III を合成した。I の合成は trimethoxygallic acid と 2-hydroxy-4, 5, 6-trimethoxyacetophenone(IV) とを縮合させ, エステル体, β -ジケトン体を経由したのち, 硫酸存在下に閉環させ I とした。他方 II および III の B 環部分の原料である 3, 4-methylenedioxy-5-methoxybenzaldehyde (V) の合成に改良を加え目的を達した。すなわち, *o*-vanillin をブロム化後, 酸化次いでブロムをアルデヒドに変換したのち, KF 存在下にメチレンブロマイドと反応させ V を得た。IV と V または, V と 2-hydroxy-4, 6-dimethoxyacetophenone を縮合させ, 2'-hydroxychalcone 体としたのち, 閉環してフラバノン次いで DDQ 酸化により, II および III を得た。以上合成した I, II および III は天然標品との混融試験により融点降下を示さず, 各種機器スペクトルも完全に一致した。したがって, 本合成によって菊花木の新フラボンがそれぞれ I, II および III の構造であることが確認された。

〔Heterocycles, 20, 1923 (1983)〕

Synthesis of 5, 7-Dihydroxy-8-cinnamoyl-4-phenylcoumarins

MUNEKAZU IINUMA, SHIN MATSUURA, FUJIO ASAI*

5, 7-Dihydroxy-8-cinnamoyl-4-phenylcoumarins の合成

飯沼宗和, 松浦 信, 浅井藤雄*

Wollenweber 教授らによって, *Pityrogramma trifoliata* (Polypodiaceae) から単離された 3 種の化合物は 5, 7-dihydroxy-8-cinnamoyl-4-phenyldihydrocoumarin タイプのもので, $C_6-C_3-C_6-C_3-C_6$ からなる新しい型の天然物である。それら 3 種の化合物の構造確認と骨格合成の興味から, それらの合成を企画した。今回の方法は, $C_6-C_2^{**}+C_3^*-C_6^*+C_1^{**}-C_6^{**}$ と炭素数を伸ばす方法を選んだ (無印炭素; カルコン A 環, C^* ; ネオフラボン, C^{**} ; シンナモイルに由来する各炭素)。Phloroacetophenone と ethyl benzoylacetate を縮合させ得られた 8-acetyl-5, 7-dihydroxy-(1) と 6-acetyl-5, 7-dihydroxyneoflavone (2) を分離後, それぞれ還元した。1 の還元メチル化体をアルカリ存在下にベンズアルデヒド, アニスアルデヒドおよびベラトルアルデヒドとそれぞれ縮合させ 2 行程を経て天然標品の完全メチル体を得た。しかし, 5 位 (ネオフラボン) のメトキシル基はあらゆる脱メチル化剤に抵抗したので, 保護基の検討を行ない, イソプロピル基を選んだ。メチル化体同様に, イソプロピル体で骨格合成を行ない, BCl_3 で脱イソプロピル化して, 目的の 5, 7-dihydroxy-8-cinnamoyl (p-coumaroyl, caffeoyl)-4-phenylcoumarin を得た。以上の合成品は天然標品と直接比較同定し, 推定構造式が正しいことを証明した。

* 愛知学院大学教養部